

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-034659

(43)Date of publication of application : 07.02.2003

(51)Int.CL

C07C 29/152

C01B 3/38

C01B 3/52

C07C 29/80

C07C 31/04

// C01B 31/18

C07B 61/00

(21)Application number : 2001-219931

(71)Applicant : MITSUBISHI HEAVY IND LTD

(22)Date of filing : 19.07.2001

(72)Inventor : SEIKI YOSHIO

IMAI TETSUYA

KOBAYASHI KAZUTO

OZORA HIROYUKI

KUWATA TOMOE

MORITA KAZUHIRO

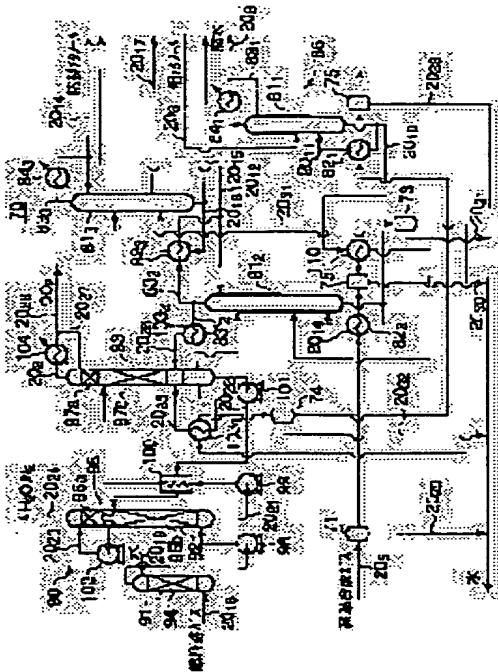
MIYAMOTO SHUICHI

(54) METHOD FOR PRODUCING METHANOL

## (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a method for producing methanol in which the recovered heat of a distillate of a pressurized rectification column in distillation system is used as a heat source of an absorbing solution regeneration column in carbon dioxide recovery system.

**SOLUTION:** The method comprising a step where a syngas is formed by reacting hydrocarbon and steam in a reformer and carbon dioxide in combustion exhaust gas discharged from the reformer is recovered in the carbon dioxide recovery system and supplied to either or both of an upstream and a downstream of the reformer; a step where liquid crude methanol is recovered from a reaction product obtained by reacting the syngas on a methanol synthesis catalyst; and a distillation step where purified methanol is separated from the recovered crude methanol by distillation in the distillation system comprising a topping column, the pressurized rectification column and an atmospheric rectification column, is characterized by heating a bottom liquid of the topping column in the above distillation step, introducing it to the above pressurized rectification column, and making use of the heat of the distillate discharged from the top of the above pressurized rectification column as the heat source for the regeneration column in the carbon dioxide recovery system and the heat source for the above atmospheric rectification column.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2003-34659

(P2003-34659A)

(43)公開日 平成15年2月7日(2003.2.7)

(51) Int.Cl.  
C 07 C 29/152  
C 01 B 3/38  
3/52  
C 07 C 29/80  
31/04

識別記号

F I  
C 07 C 29/152  
C 01 B 3/38  
3/52  
C 07 C 29/80  
31/04

コード(参考)  
4 G 0 4 0  
4 G 0 4 6  
4 H 0 0 6  
4 H 0 3 9

審査請求 未請求 請求項の数 5 OL (全 9 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2001-219931(P2001-219931)

(22)出願日 平成13年7月19日(2001.7.19)

(71)出願人 000006208

三菱重工業株式会社  
東京都千代田区丸の内二丁目5番1号

(72)発明者 清木 義夫

広島県広島市西区観音新町四丁目6番22号  
三菱重工業株式会社広島研究所内

(72)発明者 今井 哲也

広島県広島市西区観音新町四丁目6番22号  
三菱重工業株式会社広島研究所内

(74)代理人 100058479

弁理士 鈴江 武彦 (外5名)

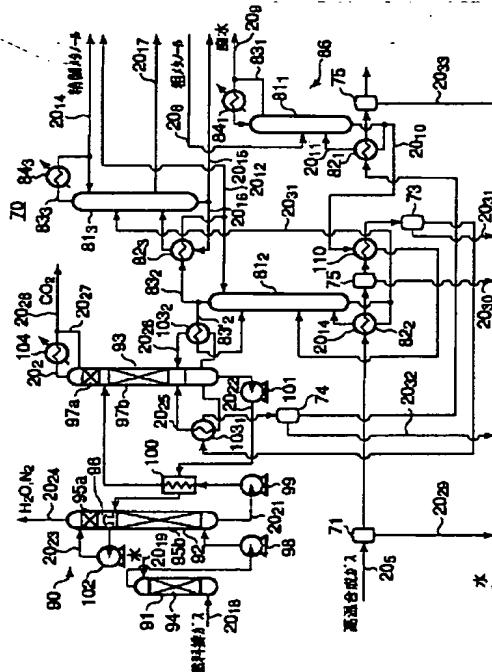
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 メタノールの製造方法

(57)【要約】

【課題】 蒸留装置の加圧精留塔で回収される蒸留液の熱を二酸化炭素回収装置の吸収液再生塔の熱源として利用するメタノールの製造方法を提供する。

【解決手段】 改質器で炭化水素を水蒸気と反応させて合成ガスを生成し、改質器から排出される燃焼排ガス中の二酸化炭素を二酸化炭素回収装置で回収し、改質器の上流側および下流側のいずれか一方または両者に供給する工程と、合成ガスをメタノール合成触媒上で反応させ、反応生成物から粗メタノールを液状で回収する工程と、回収された粗メタノールをトッピング塔、加圧精留塔および常圧精留塔を有する蒸留装置により蒸留して精製メタノールを分離する蒸留工程とを含み、前記蒸留工程におけるトッピング塔の塔底液を加熱して前記加圧精留塔に導入し、この加圧精留塔の塔頂から流出される蒸留液の熱を二酸化炭素回収装置の再生塔の熱源および前記常圧精留塔の熱源として利用することを特徴とする。



1

2

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 改質器で炭化水素を水蒸気と反応させて水素、一酸化炭素及び二酸化炭素を含む合成ガスを生成し、この改質器から排出される燃焼排ガス中の二酸化炭素を二酸化炭素回収装置で回収し、回収した二酸化炭素を前記改質器の上流側および下流側のいずれか一方または両者に供給する工程と、前記合成ガスをメタノール合成触媒上で反応させ、反応生成物から粗メタノールを液状で回収する工程と、回収された前記粗メタノールをトッピング塔、加圧精留塔および常圧精留塔を有する蒸留装置により蒸留して低沸点有機化合物および高沸点有機化合物を含む廃水と精製メタノールとに分離する蒸留工程とを含むメタノールの製造方法であって、前記蒸留工程におけるトッピング塔の塔底液を加熱して前記加圧精留塔に導入し、この加圧精留塔の塔頂から流出される蒸留液の熱を前記二酸化炭素回収装置の再生塔の熱源および前記常圧精留塔の熱源として利用することを特徴とするメタノールの製造方法。

【請求項2】 前記改質器で生成された高温の合成ガスの廃熱は、前記二酸化炭素回収装置における二酸化炭素吸收液の再生用熱源として利用されることを特徴とする請求項1記載のメタノールの製造方法。

【請求項3】 前記改質器で生成された高温の合成ガスの廃熱は、前記蒸留工程の蒸留装置の熱源として利用されることを特徴とする請求項1または2記載のメタノールの製造方法。

【請求項4】 前記改質器で生成された高温合成ガスの廃熱は、前記加圧精留塔の熱源に利用され、つづいてこの加圧精留塔に導入されるトッピング塔の塔底液を加熱する熱源に利用され、ひきつづき二酸化炭素吸收塔の吸收液再生用熱源に利用され、次いで前記トッピング塔の塔底循環液を加熱する熱源に利用されることを特徴とする請求項1記載のメタノールの製造方法。

【請求項5】 改質器で炭化水素を水蒸気と反応させて水素、一酸化炭素及び二酸化炭素を含む合成ガスを生成し、この改質器から排出される燃焼排ガス中の二酸化炭素を二酸化炭素回収装置で回収し、回収した二酸化炭素を前記改質器の上流側および下流側のいずれか一方または両者に供給する工程と、前記合成ガスをメタノール合成触媒上で反応させ、反応生成物から粗メタノールを液状で回収する工程と、回収された前記粗メタノールをトッピング塔、加圧精留塔および常圧精留塔を有する蒸留装置により蒸留して低沸点有機化合物および高沸点有機化合物を含む廃水と精製メタノールとに分離する蒸留工程とを含むメタノールの製造方法であって、

前記改質器で生成された高温合成ガスの廃熱は、前記加圧精留塔の熱源に利用され、つづいてこの加圧精留塔に導入されるトッピング塔の塔底液を加熱する熱源に利用

され、ひきつづき二酸化炭素吸收塔の吸收液再生用熱源に利用され、次いで前記トッピング塔の塔底循環液を加熱する熱源に利用されることを特徴とするメタノールの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、メタノールの製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 従来天然ガス等の炭化水素からメタノール ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ) を製造する方法は、例えば特開平1-180841号に示されているように、下記(1)～(3)の工程より行われることが知られている。

【0003】 即ち、(1) ガス状の炭化水素又は液状の炭化水素を気化したものと、水蒸気とを改質器でニッケル触媒下、 $800\sim1000^\circ\text{C}$ にて反応させ、水素 ( $\text{H}_2$ )、一酸化炭素 ( $\text{CO}$ ) 及び二酸化炭素 ( $\text{CO}_2$ ) を主成分とする合成ガスを製造する合成ガス製造工程、

(2) 銅系メタノール合成触媒上で、上記合成ガスを圧力  $50\sim150$  気圧、温度  $200\sim300^\circ\text{C}$  で反応させ、反応ガスから生成粗メタノールを液状で回収する合成工程、及び(3) 液状の粗メタノールを1塔又は2塔以上の蒸留塔で蒸留して、メタノールよりも沸点の低い有機化合物(以下、低沸点有機化合物という)、有機酸及びメタノールよりも沸点の高い有機化合物(以下、高沸点有機化合物という)を含む廃水と、精製メタノールとに分離する蒸留工程である。

【0004】 また、上記の合成ガス製造工程において、改質器から排出される燃焼排ガスから、二酸化炭素回収装置を用いて二酸化炭素を回収し、この二酸化炭素を前記改質器の上流側、下流側の少なくとも一方に供給する事によりメタノール製造に適した  $\text{H}_2/\text{(CO+CO}_2$ ) のモル比の合成ガスを得る事ができる。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、従来のメタノールの製造方法において前記二酸化炭素回収装置での二酸化炭素の回収量の増加に伴って、二酸化炭素回収装置に必要な熱量が増大し、加熱源が不足するため、メタノールの生産コストも増大する。

【0006】 本発明は、改質器でメタノール合成に適した  $\text{H}_2/\text{(CO+CO}_2$ ) のモル比を有する合成ガスを生成でき、かつ蒸留装置の加圧精留塔で回収される蒸留液の熱を二酸化炭素回収装置の熱源として利用することによって、前記二酸化炭素回収装置の必要熱量増加に対応可能なメタノールの製造方法を提供しようとするものである。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明に係るメタノールの製造方法は、改質器で炭化水素を水蒸気と反応させて水素、一酸化炭素及び二酸化炭素を含む合成ガスを生成

し、この改質器から排出される燃焼排ガス中の二酸化炭素を二酸化炭素回収装置で回収し、回収した二酸化炭素を前記改質器の上流側および下流側のいずれか一方または両者に供給する工程と、前記合成ガスをメタノール合成触媒上で反応させ、反応生成物から粗メタノールを液状で回収する工程と、回収された前記粗メタノールをトッピング塔、加圧精留塔および常圧精留塔を有する蒸留装置により蒸留して低沸点有機化合物および高沸点有機化合物を含む廃水と精製メタノールとに分離する蒸留工程とを含むメタノールの製造方法であって、前記蒸留工程におけるトッピング塔の塔底液を加熱して前記加圧精留塔に導入し、この加圧精留塔の塔頂から流出される蒸留液の熱を前記二酸化炭素回収装置の再生塔の熱源および前記常圧精留塔の熱源として利用することを特徴とするものである。

【0008】本発明に係るメタノールの製造方法において、前記改質器で生成された高温の合成ガスの廃熱を前記二酸化炭素回収装置における二酸化炭素吸収液の再生用熱源として利用することが好ましい。

【0009】本発明に係るメタノールの製造方法において、前記改質器で生成された高温の合成ガスの廃熱を前記蒸留工程の蒸留装置の熱源として利用することが好ましい。

【0010】本発明に係るメタノールの製造方法において、前記改質器で生成された高温合成ガスの廃熱を、前記加圧精留塔の熱源に利用され、つづいてこの加圧精留塔に導入されるトッピング塔の塔底液を加熱する熱源に利用され、ひきつづき二酸化炭素吸収塔の吸収液再生用熱源に利用され、次いで前記トッピング塔の塔底循環液を加熱する熱源に利用することが好ましい。

【0011】本発明に係る別のメタノールの製造方法は、改質器で炭化水素を水蒸気と反応させて水素、一酸化炭素及び二酸化炭素を含む合成ガスを生成し、この改質器から排出される燃焼排ガス中の二酸化炭素を二酸化炭素回収装置で回収し、回収した二酸化炭素を前記改質器の上流側および下流側のいずれか一方または両者に供給する工程と、前記合成ガスをメタノール合成触媒上で反応させ、反応生成物から粗メタノールを液状で回収する工程と、回収された前記粗メタノールをトッピング塔、加圧精留塔および常圧精留塔を有する蒸留装置により蒸留して低沸点有機化合物および高沸点有機化合物を含む廃水と精製メタノールとに分離する蒸留工程とを含むメタノールの製造方法であって、前記改質器で生成された高温合成ガスの廃熱は、前記加圧精留塔の熱源に利用され、つづいてこの加圧精留塔に導入されるトッピング塔の塔底液を加熱する熱源に利用され、ひきつづき二酸化炭素吸収塔の吸収液再生用熱源に利用され、次いで前記トッピング塔の塔底循環液を加熱する熱源に利用されることを特徴とするものである。

【0012】

【発明の実施の形態】以下、本発明に係るメタノールの製造方法の実施の形態の例を図面を参照して詳細に説明する。

【0013】図1は、メタノールの製造に用いるメタノール製造プラントを示す概略図、図2は図1の二酸化炭素吸収液を用いた二酸化炭素回収装置および蒸留装置を示す概略図である。

【0014】加湿器、例えば一段式の熱交換型加湿器10は、頂部側から下方に向けて充填層11および濡れ壁方式でガスと水を接触させるチューブ12が順次配置されている。前記加湿器10底部から水を循環水流路13を経由して前記加湿器10の頂部に循環させるポンプ14は、前記加湿器10の下方に配置されている。原料ガス導入用流路201は、前記加湿器10の頂部に接続されている。この流路201には、脱硫装置(図示せず)を介装してもよい。

【0015】改質器30は、前記加湿器10の下流側に配置され、流路202を通して前記加湿器10に接続されている。この改質器30は、水蒸気改質用反応管31と、この反応管31の周囲に配置され、燃料を燃焼させて前記反応管31を加熱するための燃焼輻射部32と、この燃焼輻射部32に対流部(廃熱回収部)33を介して連通された煙突34とを備えている。前記反応管31内には、例えばニッケル系触媒が充填されている。燃料導入用流路203は、前記改質器30の燃焼輻射部32に接続されている。

【0016】前記改質器30の反応管31は、生成された高温合成ガスが流通する流路204を通して前記加湿器10のチューブ12に接続されている。熱交換器41は、前記流路204に介装されている。前記加湿器10は、高温合成ガスが流通する流路205を通してメタノール合成用反応装置50に接続されている。この反応装置50は、予熱器51と、この予熱器51からの合成ガスが循環水流路52を通して供給されるメタノール合成用反応器53を備えている。この反応器53内には、メタノール合成触媒が充填されている。

【0017】気液分離器61は、前記予熱器51に流路206を通して接続されている。冷却器62は、前記流路206に介装されている。前記気液分離器61は、ガス循環水流路63を通して前記予熱器51入口の前記流路205に接続されている。ガス圧縮機64は、前記ガス循環水流路63に介装されている。バージガス流路207は、前記気液分離器61と前記ガス圧縮機64間に位置する前記ガス循環水流路63から分岐され、前記燃料導入用流路203に接続されている。前記気液分離器61で分離された粗メタノールは、流路208を通して後述する第1蒸留塔に供給される。

【0018】前記流路205には、二酸化炭素回収装置・蒸留装置70の各種熱交換器、これらの熱交換器の前後に配置される複数の凝縮器が介装されている。

【0019】すなわち、図2に示すように第1凝縮器71、蒸留装置80の第2蒸留塔(加圧精留塔)81<sub>2</sub>の熱交換器82<sub>2</sub>、第2凝縮器72、前記第2蒸留塔81<sub>2</sub>に導入される後述する第1蒸留塔(トッピング塔)81<sub>1</sub>の塔底液を加熱するための熱交換器110、第3凝縮器73、二酸化炭素(CO<sub>2</sub>)回収装置90の第1再生塔用熱交換器103<sub>1</sub>、第4凝縮器74、蒸留装置80の第1蒸留塔(トッピング塔)81<sub>1</sub>の熱交換器82<sub>1</sub>および第5凝縮器75は、前記流路20<sub>5</sub>に前記加湿器10からこの順序で介装されている。

【0020】前記第1蒸留塔81<sub>1</sub>は、前記気液分離器61の下流側に配置され、前記流路20<sub>8</sub>を通して前記気液分離器61に接続されている。循環流路83<sub>1</sub>は、前記第1蒸留塔81<sub>1</sub>の塔頂付近に接続され、かつ循環流路83<sub>1</sub>には第1コンデンサ84<sub>1</sub>が介装されている。なお、メタノールより沸点の低い不純物を排出するための流路20<sub>9</sub>は、前記循環流路83<sub>1</sub>から分岐されている。前記第1蒸留塔81<sub>1</sub>の塔底は、前記熱交換器110と交差する流路20<sub>10</sub>を通して前記第2蒸留塔81<sub>2</sub>の側壁に接続されている。第1蒸留塔加熱用流路20<sub>11</sub>は、前記第1蒸留塔81<sub>1</sub>の塔底付近の前記流路20<sub>10</sub>から分岐し、前記熱交換器82<sub>1</sub>と交差して前記第1蒸留塔81<sub>1</sub>の下部付近に接続されている。

【0021】前記第2蒸留塔81<sub>2</sub>は、前記第1蒸留塔81<sub>1</sub>の下流側に配置され、前記流路20<sub>10</sub>を通して前記第1蒸留塔81<sub>1</sub>に接続されている。2つの循環流路83<sub>2</sub>、83<sub>2'</sub>は、前記第2蒸留塔81<sub>2</sub>の塔頂付近に接続されている。なお、精製メタノールを回収するための流路20<sub>12</sub>は、一方の循環流路83<sub>2</sub>から分岐している。第2コンデンサおよび前記第3蒸留塔81<sub>3</sub>の熱源を兼ねる熱交換器82<sub>3</sub>は、前記一方の循環流路83<sub>2</sub>に介装されている。後述する二酸化炭素回収装置90の第2再生塔用熱交換器103<sub>2</sub>は、前記他方の循環流路83<sub>2'</sub>に介装されている。前記第2蒸留塔81<sub>2</sub>の塔底は、流路20<sub>13</sub>を通して前記第3蒸留塔81<sub>3</sub>の側壁に接続されている。第2蒸留塔加熱用流路20<sub>14</sub>は、前記第2蒸留塔81<sub>2</sub>の塔底付近の前記流路20<sub>13</sub>から分岐し、前記熱交換器82<sub>2</sub>と交差して前記第2蒸留塔81<sub>2</sub>の下部付近に接続されている。

【0022】前記第3蒸留塔81<sub>3</sub>は、前記第2蒸留塔81<sub>2</sub>の下流側に配置され、前記流路20<sub>13</sub>を通して前記第2蒸留塔81<sub>2</sub>に接続されている。循環流路83<sub>3</sub>は、前記第3蒸留塔81<sub>3</sub>の塔頂付近に接続され、かつこの循環流路83<sub>3</sub>には第3コンデンサ84<sub>3</sub>が介装されている。なお、精製メタノールを回収するための流路20<sub>14</sub>は、前記循環流路83<sub>3</sub>から分岐している。前記第3蒸留塔81<sub>3</sub>の塔底には、廃水の排出流路20<sub>15</sub>が接続されている。第3蒸留塔加熱用流路20<sub>16</sub>は、前記第3蒸留塔81<sub>3</sub>の塔底付近の前記排出流路20<sub>15</sub>から分岐し、前記熱交換器82<sub>3</sub>と交差して前記第3蒸留塔

81<sub>3</sub>の下部付近に接続されている。なお、サイドカット用流路20<sub>17</sub>は、前記第3蒸留塔81<sub>3</sub>の側壁から外部に延出されている。

【0023】前記二酸化炭素回収装置90は、燃焼排ガス導入用流路20<sub>18</sub>を通して前記改質器30の対流部33に接続されている。この二酸化炭素回収装置90は、図2に示すように互いに隣接して配列された冷却塔91、二酸化炭素吸收塔92および吸収液再生塔93を備えている。前記冷却塔91には、気液接触部材94が内蔵されている。前記二酸化炭素吸收塔92には、2つの上部側、下部側の気液接触部材95a、95bが内蔵されている。これら気液接触部材95a、95b間にには、再生された吸収液のオーバーフロー部96が配置されている。前記吸収液再生塔93には、2つの上部側、下部側の気液接触部材97a、97bが内蔵されている。

【0024】前記冷却塔91は、前記対流部33に前記燃焼排ガス導入用流路20<sub>18</sub>を通して接続されている。冷却水は、流路20<sub>19</sub>を通して前記冷却塔91の上部に噴射され、前記燃焼排ガス導入用流路20<sub>18</sub>を通して導入された燃焼排ガスを前記気液接触部材94で冷却している。前記冷却塔91の塔頂は、流路20<sub>20</sub>を通して前記二酸化炭素吸收塔92の下部付近と接続され、かつこの流路20<sub>20</sub>にはプロワ98が介装されている。前記吸収塔92の塔底は、流路20<sub>21</sub>を通して前記吸収液再生塔93の2つの上部側、下部側の気液接触部材97a、97b間に位置する側壁に接続されている。ポンプ99および熱交換器100は、前記流路20<sub>21</sub>に前記吸収塔92側から順次介装されている。前記吸収液再生塔93の塔底は、前記熱交換器100を経由する流路20<sub>22</sub>を通して前記吸収塔92のオーバーフロー部96が位置する上部に接続されている。ポンプ101は、前記吸収液再生塔93の底部と前記熱交換器100の間に位置する前記流路20<sub>22</sub>に介装されている。流路20<sub>23</sub>は、一端が前記吸収塔92の前記オーバーフロー部96の個所に接続され、他端がポンプ102を経由して前記吸収塔92の上部側の気液接触部材95a上の個所に接続されている。排気流路20<sub>24</sub>は、前記吸収塔92の塔頂に接続され、他端が前記改質器30の対流部33に接続されている。2つの循環流路20<sub>25</sub>、20<sub>26</sub>は、一端が前記吸収液再生塔93の下部付近に接続され、他端が前記気液接触部材97b直下に位置する前記再生塔93に接続されている。これら循環流路20<sub>25</sub>、20<sub>26</sub>は、前記第1、第2の再生塔用熱交換器103<sub>1</sub>、103<sub>2</sub>とそれぞれ交差されている。循環流路20<sub>27</sub>は、一端が前記再生塔93の塔頂付近に接続され、かつこの循環流路20<sub>27</sub>には冷却用熱交換器104が介装されている。回収された二酸化炭素が流通する流路20<sub>28</sub>は、前記循環流路20<sub>27</sub>から分岐され、他端を原料ガスが流通する前記流路20<sub>1</sub>に接続されている。この流路20<sub>28</sub>には、流通する二酸化炭素を圧縮するための圧縮機を介装してもよ

い。

【0025】なお、前記合成ガスが流通し、前記第5凝縮器75の下流側の前記流路20sには、さらに冷却用熱交換器76および圧縮機77が介装されている。

【0026】また、前記第1～第5の凝縮器71～75は流路20<sub>29</sub>～20<sub>33</sub>を通して前記加湿器10の循環水流路13に接続され、前記第1～第5の凝縮器71～75で得られた凝縮水を前記加湿器10に供給される天然ガスの加湿に利用されている。

【0027】次に、前述した図1、図2に示すメタノール製造プラントを参照してメタノールの製造方法を説明する。

【0028】1) 合成ガス生成工程まず、燃焼用燃料、例えば天然ガスは燃料導入用流路20<sub>3</sub>を通して改質器30の燃焼輻射部32に供給され、かつ気液分離器61で生成された後述する水素を主に含む未反応ガスの一部(バージガス)はバージガス流路20<sub>7</sub>および前記燃料導入用流路20<sub>3</sub>を通して前記改質器30の燃焼輻射部32に供給され、ここで空気とともに燃焼されて反応管31内を十分に高い温度(例えば850～900℃)に加熱する。前記反応管31を加熱するのは、前記改質器30での改質反応が吸熱反応であるためである。前記燃焼輻射部32で発生した二酸化炭素を含む燃焼排ガスは、対流部33を経由して煙突34に至る。前記燃焼排ガスは、前記対流部33を通過する間に原料ガス導入用流路20<sub>1</sub>内を流通する水蒸気等が添加された原料ガス、例えば天然ガスおよび図示しないボイラ水とそれぞれ熱交換されて冷却される。

【0029】前記対流部33内の燃焼排ガスは、燃焼排ガス導入用流路20<sub>18</sub>を通して図2に示す二酸化炭素回収装置90の冷却塔91に供給され、この気液接触部材94で流路20<sub>19</sub>を通して供給された冷却水により冷却される。冷却された燃焼排ガスは、前記冷却塔91の塔頂からプロワ98の駆動により流路20<sub>20</sub>を通して二酸化炭素吸收塔92の下部付近に供給され、その内部の下部側気液接触部材95bを上昇する間、吸収液再生塔93からポンプ101の駆動により熱交換器100を経由する流路20<sub>22</sub>を通して前記吸収塔92のオーバーフロー部96に供給された再生吸収液、例えば再生アミン液と接触してその燃焼排ガス中の二酸化炭素がアミン液に吸収される。燃焼排ガスは、さらに前記オーバーフロー部96を経由して上部側気液接触部材95aを上昇する間、ポンプ102の駆動により流路20<sub>23</sub>を通して前記吸収塔92の塔頂付近に供給された再生アミン液と接触してその燃焼排ガス中の未吸収二酸化炭素がアミン液に吸収される。二酸化炭素が除去された燃焼排ガスは、排出流路20<sub>24</sub>を通して前記改質器30の対流部33に戻され、煙突34から外部に排出される。

【0030】前記二酸化炭素吸収アミン液は、前記吸収塔92の塔底に貯留され、ここからポンプ99の駆動に

より流路20<sub>21</sub>を通して前記吸収液再生塔93の2つの気液接触部材97a, 97b間に位置する上部に供給される。このとき、前記二酸化炭素吸収アミン液は前記流路20<sub>21</sub>に介装された前記熱交換器100を流通する間、前記再生塔93の底部に接続した流路20<sub>22</sub>を流通する比較的温度の高い再生アミン液と熱交換されて加熱されるとともに、その再生アミン液が冷却される。加熱された二酸化炭素吸収アミン液は、前記再生塔93の下部側気液接触部材97bを流下する間に二酸化炭素と再生アミン液に分離される。このとき、前記再生塔93塔底に貯留された再生アミン液はその再生塔93の下部付近に接続された2つの循環流路20<sub>25</sub>, 20<sub>26</sub>を流通する間、後述する高温の合成ガスが流通する流路20<sub>5</sub>に介装された第1再生塔用熱交換器103<sub>1</sub>で熱交換されて加熱されるとともに、後述する第2蒸留塔81<sub>2</sub>の塔頂から流出される高温の蒸留液が流通する循環流路83<sub>2</sub>'に介装された第2再生塔用熱交換器103<sub>2</sub>で熱交換されて加熱される。このような再生塔93塔底の加熱再生アミン液を熱源として前記再生塔93が加熱されて二酸化炭素と再生アミン液とに分離される。前記再生アミン液は、前記再生塔93塔底に貯留され、ポンプ101の駆動により前記流路20<sub>22</sub>を通して前記吸収塔92に返送される。前記二酸化炭素は、前記再生塔93の上部側気液接触部材97aを上昇し、その塔頂から循環流路20<sub>27</sub>を循環する間、冷却用熱交換器104で冷却され、二酸化炭素と共に持ち運ばれるアミン水蒸気が凝縮され、その凝縮アミン液は前記再生塔93に戻される。回収された二酸化炭素は、前記循環流路20<sub>27</sub>から分岐された前記流路20<sub>28</sub>を通して後述する天然ガスが流通する流路20<sub>1</sub>に供給される。

【0031】図示しない脱硫装置により脱硫された炭化水素を主成分とする原料ガス(例えば天然ガス)は、原料ガス導入用流路20<sub>1</sub>を流通する間、二酸化炭素回収装置90で回収した二酸化炭素が流路20<sub>28</sub>を通して所望量添加されて、混合され、この天然ガスと二酸化炭素との混合ガスは熱交換型加湿器10頂部の充填層11に向けて供給される。前記加湿器10の下方に配置したポンプ104を予め作動して前記加湿器10底部から水を循環水流路13を経由して前記加湿器10の頂部に循環させることにより、その頂部に供給された前記天然ガスと二酸化炭素との混合ガスを加湿する。すなわち、前記混合ガスは前記充填層11で循環水流路13から供給される水と接触し、加湿された後、前記チューブ12で前記改質器30から流路20<sub>4</sub>を通して供給される後述する高温の合成ガスと熱交換されて加熱され、更に加湿される。

【0032】なお、前記天然ガスに水蒸気および二酸化炭素を添加する際、モル比で前記天然ガス中のメタン( $\text{CH}_4$ ) : 水蒸気( $\text{H}_2\text{O}$ ) = 1 : 1, 5～1 : 5、メタン( $\text{CH}_4$ ) : 二酸化炭素( $\text{CO}_2$ ) = 1 : 0, 1～

1:3に設定することが好ましい。

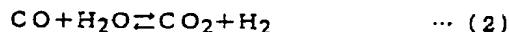
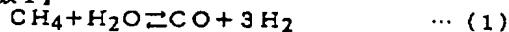
【0033】加湿された前記天然ガスと二酸化炭素との混合ガスは、流路202を通して前記改質器30の水蒸気改質用反応管31内に供給される。

【0034】前記水蒸気および二酸化炭素が添加された天然ガスは、前記流路202内を流通し、前記改質器30の対流部33を通過する間に予熱された後、十分な温度まで加熱された前記反応管31に供給される。

【0035】前記改質器30の反応管31に供給されたメタン( $\text{CH}_4$ )を主成分とする天然ガス、水蒸気および二酸化炭素は、その反応管31内の触媒の存在下でメタンが主に水蒸気改質され、下記数1に示す式(1)、(2)に従って水素、一酸化炭素および二酸化炭素を含む合成ガスが生成される。

【0036】

【数1】



【0037】前記改質反応の式(1)、(2)において、メタン1モルと水蒸気2モルの反応で水素4モル、二酸化炭素1モルが生成される。ただし、実際の反応系では反応管31出口の温度、圧力から決まる化学反応平衡組成に近い組成が得られる。

【0038】2) 高温合成ガスの熱交換、冷却工程  
前記改質器30で生成された高温合成ガスは、流路204を通して熱交換器41に供給され、ここで例えればボイラ水を加熱し、高圧の水蒸気を発生させるとともに、それ自体が冷却された後、前記加湿器10のチューブ12の外側流路に供給される。ここで、前記合成ガスの熱の一部が回収され前記加湿器10の熱源として利用される。

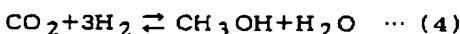
【0039】前記加湿器10を出た合成ガスは、図1に示すように流路205を通してメタノール合成用反応装置50に至る。このとき、前記合成ガスは前記流路205を流通する過程で第2蒸留塔812の熱交換器822、前記第2蒸留塔812に導入される第1蒸留塔811の塔底液を加熱するための熱交換器110、前述した二酸化炭素回収装置90の第1再生塔用熱交換器1031および第1蒸留塔811の熱交換器821とそれぞれ熱交換されて冷却され、さらに冷却用熱交換器76により冷却された後、圧縮機77でメタノール合成反応に適した圧力(例えば50~150気圧)まで昇圧される。つまり、前記合成ガスの廃熱は前記各熱交換器822、110、1031、821を流通する過程で有効に利用されてそれ自体冷却される。また、前記合成ガス中に含まれる水蒸気は第1~第5の凝縮器71~75で凝縮水となり、これらの凝縮水は流路2029~2033を通して前記加湿器10の循環水流路13に供給され、前記加湿器10に導入された前記原料ガスの加湿に利用される。

### 【0040】3) 粗メタノール合成工程

昇圧された合成ガスは、前記流路205を通してメタノール合成用反応装置50の予熱器51に供給され、ここでメタノール合成反応に適した温度(例えば200~300°C)まで予熱され、さらに循環流路52を通してメタノール合成触媒が充填された反応器53に供給される。なお、後述する気液分離器61で分離された未反応ガスはガス循環流路63を通して前記予熱器51手前の前記流路205部分に供給され、前記合成ガスと混合される。前記反応器53では、下記数2に示す式(3)、(4)に示す反応により合成されたメタノールを含む生成物が得られる。

【0041】

【数2】



【0042】また、副反応によってジメチルエーテル及びエタノール等の不純物を生成する。これらの不純物および水は、前記生成物に含まれるメタノールと共に液状の粗メタノールとして含有される。

### 【0043】4) 液状粗メタノールの回収工程

前記反応器53からの生成物は、循環流路52および流路206を通して冷却器62に供給され、ほぼ常温まで冷却される。この時、前記生成物中のメタノールと水はそのほとんどが凝縮し、液状となって気液分離器61に流入される。この気液分離器61では、液状の粗メタノールと水素を主とする未反応ガス(水素リッチ未反応ガス)とに分離される。

【0044】前記水素リッチ未反応ガスは、ガス循環流路63を通してガス圧縮機64に送られ、ここで昇圧された後、ガス循環流路63を通して前記予熱器51入口の前記流路205に循環され、合成ガスとともに前記反応器53に供給される。水素リッチ未反応ガスの一部は、バージガスとしてバージガス流路207および前記燃料導入用流路203を経て、前記改質器30における燃焼輻射部32の燃料の一部として利用される。

### 【0045】5) 蒸留工程

前記気液分離器61で分離された液状粗メタノールは、前記流路208を経て蒸留装置80の第1蒸留塔811に供給される。この第1蒸留塔811において、この塔底液(主にメタノールおよび水からなる)は流路2010から分岐した第1蒸留塔加熱用流路2011を循環し、前記高温合成ガスの流路205が交差される熱交換器821で熱交換されて加熱され、第1蒸留塔811の熱源として利用される。このように加熱された第1蒸留塔811の塔頂部において、メタノールより沸点の低い不純物は前記循環流路831から分岐された流路209を通して系外に排出され、かつその一部は第1コンデンサ841で凝縮されて前記循環流路831を通して還流される。

【0046】前記第1蒸留塔811の塔底液は、流路2010を流通する間、前記高温合成ガスの流路205が交差される熱交換器110で熱交換されて加熱された後、第2蒸留塔812に供給される。この第2蒸留塔812において、この塔底液（主にメタノールおよび水からなる）は流路2013から分岐した第2蒸留塔加熱用流路2014を循環し、前記高温合成ガスの流路205が交差される熱交換器822で熱交換されて加熱され、第2蒸留塔812の熱源として利用される。このように加熱された第2蒸留塔812の塔頂部において、前記第1蒸留塔811に供給された主にメタノールおよび水からなる前記塔底液は、蒸留液として2つの循環流路832、832'に流出し、これら循環流路832、832'に介装された第2コンデンサおよび前記第3蒸留塔813の熱源を兼ねる熱交換器823と二酸化炭素回収装置90の第2再生塔用熱交換器1032と熱交換されて冷却、凝縮され、還流によってメタノールが高純度に精製されて流路2012を通して系外に抜き出される。前記第2蒸留塔812の塔底液は、主にメタノールと水からなり、少量の高沸点有機化合物、有機酸、及び装置より生じる微量の無機物が含まれ、流路2013を通して第3蒸留塔813に供給される。

【0047】前記第3蒸留塔813において、その塔底液（主に水からなる廃水）は排出流路2015から分岐した第3蒸留塔加熱用流路2016を循環し、前記第2蒸留塔812塔頂の蒸留液の循環流路832が交差される熱交換器823で熱交換されて加熱され、第3蒸留塔813の熱源として利用される。このように加熱された第3蒸留塔813の塔頂部において、前記第2蒸留塔812から導入された主にメタノールおよび水からなる前記塔底液は蒸留液として循環流路833に流出され、この循環流路833に介装された第3コンデンサ843により冷却されて凝縮し、還流によってメタノールが高純度に精製されて流路2034を通して系外に抜き出される。前記第3蒸留塔813の塔底には、主に水からなり、少量の高沸点有機化合物、有機酸、及び装置より生じる微量の無機物を含む廃水が貯留され、この廃水は第3蒸留塔813の塔底から流路2015を通して系外に排出される。

【0048】以上、本発明によれば原料ガス、例えば天然ガスに水素と共に二酸化炭素を添加することにより、メタノール合成に適したH<sub>2</sub> / (CO + CO<sub>2</sub>) 比を有する合成ガスを製造することができる。また、前記改質器30からの燃焼排ガスを二酸化炭素回収装置90で回収し、この二酸化炭素を合成ガスの製造原料として利用することによって、合成ガスの製造により排出される二酸化炭素量を低減できる。その結果、二酸化炭素排出税の導入や二酸化炭素の排出規制が開始された場合、メタノール製造プラントの経済性を向上できる。

【0049】さらに、蒸留装置80の第1蒸留塔（トップピング塔）811の塔底液を例えば高温合成ガスの熱を

利用する熱交換器110で加熱して第2蒸留塔（加圧精留塔）812に供給し、この第2蒸留塔812の塔頂から循環流路832、832'に流出される蒸留液の量を増大させ、かつ前記循環流路832'を二酸化炭素回収装置90の吸収液再生塔93の循環流路2026と第2再生塔用熱交換器1032を介して交差接続し、前記高温の蒸留液の廃熱を前記吸収液再生塔93の熱源として利用することによって、蒸留装置と二酸化炭素回収装置とを分離した場合に比べて第2、第3の蒸留塔812、813と二酸化炭素回収装置90における再生塔93との総消費熱量を低減することができる。その結果、前記吸収液再生塔の熱源増加に対応して熱供給が可能になり、メタノールの増産、その製造コストの低減を図ることができる。

【0050】事実、蒸留装置と二酸化炭素回収装置とを分離した場合（参照例）と、蒸留装置80の第1蒸留塔811の塔底液を第2蒸留塔812に供給する間に予熱し、第2蒸留塔812の塔頂の循環流路832'を二酸化炭素回収装置90の吸収液再生塔93の循環流路2026と第2再生塔用熱交換器1032を介して交差接続した場合（本発明）とでのメタノール生産量[b]あたりの天然ガス（燃焼用燃料）の消費量[a]の比率[a/b]を求めた。その結果、参照例でのa/bが100であるのに対し、本発明でのa/bは96と参照例に比べて低く、少ない熱エネルギー、つまり前記吸収液再生塔の熱源増加に対応して熱の供給が可能になることがわかる。

【0051】さらに、前記改質器30で生成した高温の合成ガスの廃熱を前記二酸化炭素回収装置90の吸収液再生塔93の熱源と共に蒸留装置80の熱源として利用することによって、前記吸収液再生塔の熱源増加に対応して熱供給が一層可能になり、メタノールの増産、その製造コストの低減を図ることができる。

【0052】特に、高温の合成ガスが流通される流路205に図2に示すように最も高温に加熱せざるが必要な第2蒸留塔812の熱交換器822を先頭にし、この下流側に第1蒸留塔811の塔底液を第2蒸留塔812に供給する途中に位置する熱交換器110、二酸化炭素回収装置90の第1再生塔用熱交換器1031、および第1蒸留塔811の熱交換器821をこの順序で配置することによって、前記高温の合成ガスの廃熱を前記第2蒸留塔812の熱源に利用でき、つづいて第2蒸留塔812に導入される第1蒸留塔811の塔底液を予熱するための熱源に利用でき、ひきつづき前記二酸化炭素回収装置90の再生塔93の熱源に利用でき、最後に第1蒸留塔811の熱源に利用することができる。高温の合成ガスを前記各熱交換器822、110、1031、821を流通させた時の温度変化を図3に示す。すなわち、前記高温の合成ガスの廃熱による前記第1、第2の蒸留塔811、812の加熱、第2蒸留塔812に導入される第1

蒸留塔811の塔底液の予熱および前記二酸化炭素回収装置90の再生塔93の加熱に際し、その廃熱をより一層効率よく利用することができる。その結果、前記吸收液再生塔の熱源増加に対応して熱供給が一層可能になり、より一層のメタノールの増産、その製造コストの低減を図ることができる。

#### 【0053】

【発明の効果】以上説明したように本発明によれば、改質器でメタノール合成に適したH<sub>2</sub>／(CO+CO<sub>2</sub>)のモル比を有する合成ガスを生成でき、かつ蒸留装置の加圧精留塔で回収される蒸留液の熱を二酸化炭素回収装置の吸收液再生塔の熱源として利用することによって、前記二酸化炭素回収装置の必要熱量増加に対応可能とし、メタノールの増産、その製造コストの低減を図ることができる等顕著な効果を奏する。

【0054】また、本発明によれば改質器でメタノール合成に適したH<sub>2</sub>／(CO+CO<sub>2</sub>)のモル比を有する合成ガスを生成でき、さらに蒸留装置の加圧精留塔で回収される蒸留液の熱を二酸化炭素回収装置の熱源として利用すると共に、改質器で生成された高温の合成ガスが持つ廃熱を蒸留装置の熱源として利用することによって、前記吸收液再生塔の熱源増加に対応して熱供給を一層可能にし、より一層のメタノールの増産、その製造コストの低減を図ることができる等顕著な効果を奏する。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係るメタノール製造プラントの一例を示す概略図。

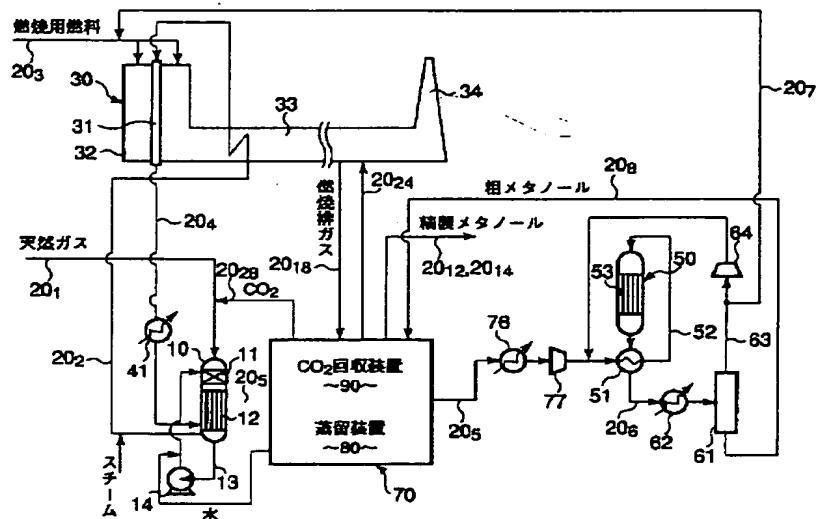
【図2】図1のメタノール製造プラント組みこまれる二酸化炭素回収装置・蒸留装置を示す概略図。

【図3】高温合成ガスが流通する流路に第2蒸留塔の熱交換器、この下流側に第1蒸留塔の塔底液を第2蒸留塔に供給する途中に位置する熱交換器、二酸化炭素回収装置の第1再生塔用熱交換器、および第1蒸留塔の熱交換器82をそれぞれこの順序で介装し、それぞれの熱交換器で熱交換した時の温度変化を示す図。

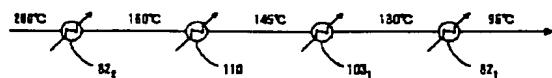
#### 【符号の説明】

- 10 1…加湿器、
- 3 0…改質器、
- 5 0…メタノール合成用反応装置、
- 6 1…気液分離器、
- 8 0…蒸留装置
- 8 1<sub>1</sub>…第1蒸留塔（トッピング塔）、
- 8 1<sub>2</sub>…第2蒸留塔（加圧精留塔）
- 8 1<sub>3</sub>…第3蒸留塔（常圧精留塔）、
- 20 8 2<sub>1</sub>, 8 2<sub>2</sub>, 8 2<sub>3</sub>, 1 1 0…熱交換器、
- 9 0…二酸化炭素回収装置、
- 9 1…冷却塔、
- 9 2…二酸化炭素吸収塔、
- 9 3…吸収液再生塔、
- 1 0 3<sub>1</sub>, 1 0 3<sub>2</sub>…再生塔用熱交換器。

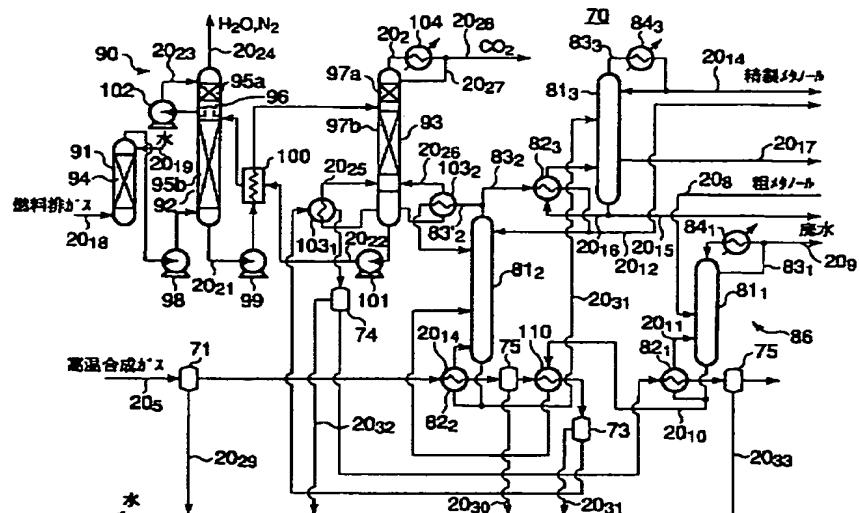
【図1】



【図3】



【図2】



フロントページの続き

(51) Int.CI.<sup>7</sup>  
// C01B 31/18識別記号  
C01B 31/18F I  
C01B 31/18テーマコード\*(参考)  
A  
B

C07B 61/00

300

C07B 61/00 300

(72) 発明者 小林 一登  
広島県広島市西区観音新町四丁目6番22号  
三菱重工業株式会社広島研究所内(72) 発明者 大空 弘幸  
広島県広島市西区観音新町四丁目6番22号  
三菱重工業株式会社広島研究所内(72) 発明者 桑田 知江  
広島県広島市西区観音新町四丁目6番22号  
三菱重工業株式会社広島研究所内(72) 発明者 守田 和裕  
東京都千代田区丸の内二丁目5番1号 三  
菱重工業株式会社内(72) 発明者 宮本 修一  
東京都千代田区丸の内二丁目5番1号 三  
菱重工業株式会社内F ターム(参考) 4G040 EA03 EA06 EB16 EB33 EB42  
EB44 FB04 FC04 FE03  
4G046 JA02 JB01 JB06 JB11 JC06  
4H006 AA02 AC29 AC41 BD10 BD33  
BD52 BD60 BD84 FE11  
4H039 CA60 CL35